

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-288403

(P2000-288403A)

(43) 公開日 平成12年10月17日 (2000. 10. 17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テグコード(参考)
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	J 4 G 0 6 9
21/06		21/06	M

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-94040

(22) 出願日 平成11年3月31日 (1999. 3. 31)

(71) 出願人 000003621

株式会社竹中工務店

大阪府大阪市中央区本町4丁目1番13号

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 柳部 淳道

千葉県印西市大塚1丁目5番地1 株式会
社竹中工務店技術研究所内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒材料

(57) 【要約】

【課題】 コーティング形状の酸化チタンでありながら理想的な酸化チタン粉体に匹敵するような、高い光触媒活性を得ることができる光触媒材料を提供する。

【解決手段】 基材表面に酸化チタン層が被覆されてなる光触媒材料であって、該酸化チタン層の表面から少なくとも厚さ10nmの表層部に存在する酸化チタンがアナターゼ型結晶であり、この表層部に存在する酸化チタンの結晶粒のうち30%以上の結晶粒の形状が、長軸方向の長さが短軸方向の長さの2~20倍である楕円形又は半楕円形であることを特徴とする。ここで、酸化チタン結晶粒として、長軸が結晶表面と垂直な方向から60°以内の角度に配向しているもの、さらに、結晶粒の長軸がアナターゼ型酸化チタン結晶の<100>方向又は<102>方向に配向したものを含むことが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材表面に酸化チタン層が被覆されてなる光触媒材料であって、

該酸化チタン層の表面から少なくとも厚さ10nmの表層部に存在する酸化チタンがアナターゼ型結晶であり、この表層部に存在する酸化チタンの結晶粒のうち30%以上の結晶粒の形状が、長軸方向の長さが短軸方向の長さの2~20倍である楕円形又は半楕円形であることを特徴とする光触媒材料。

【請求項2】 前記酸化チタンの楕円形又は半楕円形結晶粒が、結晶粒の長軸が結晶表面と垂直な方向から60°以内の角度に配向しているものを含有することを特徴とする請求項1記載の光触媒材料。

【請求項3】 前記酸化チタンの楕円形又は半楕円形結晶粒が、結晶粒の長軸がアナターゼ型酸化チタン結晶の<100>方向又は<102>方向に配向したものを含有することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の光触媒材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面に高い光触媒活性を有し、意匠性に優れたチタン又はチタン基含有合金を用いた光触媒材料に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化チタンは、特定の波長の光により光触媒機能を発現し、その酸化作用により防臭、防霉、抗菌機能を有することが知られている。このような機能を利用するため、酸化チタン粉体、あるいはこれと光触媒機能を向上させるために併用する白金、パラジウム等の金属を混合した粉体を目的物の表面にコーティングして用いることが一般的である。このような材料は光触媒材料が表面に露出して初めて機能を発揮するものが出るが、基材表面への酸化チタン粉体の固定にはバインダーが必要であり、通常の有機樹脂バインダーでは光触媒反応によりで分解されるおそれがあるため、Si系の無機バインダーが汎用されている。このようなバインダーにより固定すると、表面には酸化チタンとともにバインダーもともに露出するため、光触媒反応に関わる最表面の酸化チタンの面積率が低下し、原料である酸化チタンの粉体に較べると光触媒活性が著しく低下してしまう。

【0003】バインダーを使用せずに酸化チタンをコーティングする方法として、チタンアルコキシド等の有機系チタン化合物を塗布して焼成することにより酸化チタンを生成させる方法がある。この方法では酸化チタンが焼成時に合成されるので、基材の表面形状に応じた酸化チタン被覆層が形成され、バインダーを用いることなく酸化チタンを密着性良く固定することができる。この方法によれば、酸化チタン粉体をバインダーで固定する方法に比較して、表面の全てが酸化チタンで占められるので高い光触媒性を得ることができる。しかしながら、こ

の方法により得られる酸化チタン層は緻密で平滑な層であるため、酸化チタン粉体に比較して表面積が著しく小さく、光触媒反応による浄化などに必要な十分な表面積を得ることができず、理想的な酸化チタン層、即ち、バインダー無しで酸化チタン粉体を表面に固定した層に較べると1/10程度の光触媒性しか得られない。

【0004】形成される酸化チタンの光触媒性をさらに向上させるため、気化させたチタンアルコキシドを担体となる不活性ガスとともに加熱された基材表面に吹き付ける方法により、酸化チタン活晶の配向性を制御し、特定の結晶配向を有する酸化チタンを形成することにより光触媒活性を向上させる技術が、例えば、特開平10-95468、特開平10-95469、特開平10-95935、特開平10-152396号などの各公報で提案されている。上記のような方法で作製した酸化チタン層は酸化チタン粉体をバインダーでコーティングしたものや、有機チタンを焼成しただけのものに較べると優れた光触媒性を有しているが、理想的な酸化チタン粉体と同等な特性を得ることはできない。これは、コーティング形状の酸化チタンの最表面に露出する酸化チタンの面積は粉体の表面積に較べると小さいためである。一方、酸化チタンの光触媒材料の特性を生かして製品に利用するには粉体のままではハンドリング性に劣り、不都合であり、どうしても基材にコーティング等の手段により固定する必要がある。従来の技術では、実製品において理想的な酸化チタン粉体の性能を発現させる基材への固定化は達成されておらず、高い効率を有する光触媒材料が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、基材に強固に形成されたコーティング形状の酸化チタン層を有しており、且つ、理想的な酸化チタン粉体に匹敵するような、高い光触媒活性を得ることができるハンドリング性の良好な光触媒材料に関するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、TEMによる断面観察により酸化チタン粒子の結晶粒の形状に着目し、有機チタンを焼成しながら塗布していく工程で、噴霧粒子のサイズや成膜速度を最適化することにより、生成する結晶粒の形状を制御して評価した結果、光触媒性を飛躍的に向上させる最適な結晶粒形状を特定し、本発明を完成した。

【0007】即ち、本発明の請求項1に係る光触媒材料は、基材表面に酸化チタン層が被覆されてなる光触媒材料であって、該酸化チタン層の表面から少なくとも厚さ10nmの表層部に存在する酸化チタンがアナターゼ型結晶であり、この表層部に存在する酸化チタンの結晶粒のうち30%以上の結晶粒の形状が、長軸方向の長さが短軸方向の長さの2~20倍である楕円形又は半楕円形

であることを特徴とする。

【0008】ここで、前記酸化チタンの楕円形又は半楕円形結晶粒として、結晶粒の長軸が結晶表面と垂直な方向から 60° 以内の角度に配向しているものを含有することが好ましく、さらに、前記酸化チタンの楕円形又は半楕円形結晶粒として、結晶粒の長軸がアナターゼ型酸化チタン結晶の $\langle 100 \rangle$ 方向又は $\langle 102 \rangle$ 方向に配向したものを含有することが好ましい態様である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の光触媒材料の表面に形成された酸化チタン層は、固定するアナターゼ型酸化チタンの結晶粒形状を楕円形或いは半楕円形にすることにより、酸化チタン粒子が緻密に集合して固定されていてもなお、理想的な酸化チタン粉末と同等の表面積を得ることができ、基材表面にコーティング等により固定された状態においても、高い光触媒活性を発現し得ることを特徴としている。

【0010】図1は、本発明に好適に用いられる(A)楕円形酸化チタン結晶粒及び(B)半楕円形酸化チタン結晶粒の形状を示す模式図である。このように、本発明における楕円形又は半楕円形結晶粒としては、投影断面が楕円形又は半楕円形をなすものを包含する。本発明における長軸/短軸は、模式図中にしめされた位置を測定したものである。

【0011】光触媒活性は光触媒材料の表面積に依存することは先に述べた通りであるが、この表面積について考慮すれば、図2(A)に示すように、楕円形状の結晶粒では結晶粒が密に充填された場合、その形状に起因して、粒子表面は楕円形状の側面で隣りの結晶粒と接するように位置するが、この際、個々の結晶粒の短軸に比較して長軸が大きいため結晶粒界表面の隣接する粒子と接触しない領域が広く、その部分は光触媒活性に寄与する露出した表面(図中に斜線で示した領域)となるため、理想的な酸化チタン粉末と同等な表面積を得ることができる。図2(B)に示すように、一般的な球形の結晶粒では、結晶粒が稠密構造に配置されると、個々の粒子が真球状に近いほど最密充填されやすく、隣接する粒子間の接触面積が大きくなり、結果的に露出した表面(図中に斜線で示した領域)の面積が狭くなる状態となるが、これと比較すると、本発明の光触媒材料に用いられる酸化チタン結晶粒の形状の特性がより明確となる。

【0012】本発明者らの検討によれば、このような表面積増大効果は、全結晶粒の30%以上が長軸方向の長さが短軸方向の長さの2~20倍の楕円形結晶粒であるときに著しく高くなることが明らかになった。

【0013】結晶粒の形状の特性としては、先に図1に示した長軸と短軸との比が2以下のときは、通常の球形の粒状品に近くなるため、楕円形状である効果が得難く、長軸/短軸比は効果の観点から、2以上であること

を要し、好ましくは2.5以上、さらに好ましくは3以上であるのが良い。また、長軸/短軸比が2.0以上のときは結晶粒界表面の曲率が大きくなって平板状或いは棒状粒子に近い形状となるので、側面で隣接する結晶粒と広い面積で密着することになり、大きな表面積を得ることができなくなる。このため、長軸/短軸比は2.0以下であることが必要であり、好ましくは1.5以下、さらに好ましくは1.0以下であるのが良い。

【0014】なお、本発明において結晶粒の形状は、必ずしも図1に示したような理想的な対象性を有する楕円形或いは半楕円形である必要は無く、楕円形或いは半楕円形に準じた形状ならば、例えば、図3に示すように、非対称型であってもよく、表面がなだらかな凹凸を有するものであっても、また、楕円結晶粒の側面における局率半径が大きく円錐形に近い形状を有するものなどであっても、長軸と短軸との比が本発明の範囲であれば、同等な効果が得られるのでこの場合も本発明の範囲に含まれる。以下、本発明で楕円形状の結晶粒と称する場合、半楕円形状やこれらの楕円形或いは半楕円形に準じた形状の結晶粒も包含するものとする。

【0015】また、このような楕円形状の酸化チタン結晶粒が、酸化チタン層の表面から少なくとも厚さ10nmの表層部に存在する酸化チタン全結晶粒のうち30%以上存在することで好ましい光触媒活性を得ることができる。ここで、酸化チタン層の結晶粒の状態を評価するのに、基材表面に形成された酸化チタン層の表面から少なくとも厚さ10nmの表層部を評価領域としたのは、層の最表面に露出する酸化チタン結晶粒が光触媒活性に寄与することによるものであり、本発明の光触媒材料が有する酸化チタン層の厚みを制限するものではない。

【0016】また、前記楕円形状の結晶粒は全結晶粒中に数量で30%以上含まれていれば光触媒活性向上効果が認められ、好ましくは50%以上、さらに好ましくは70%以上である。含有量が30%未満では、ランダムに存在する楕円形状結晶粒が隣接する結晶粒との間で作り出す表面積向上効果が得難く、所望の光触媒活性向上効果が得られない。この結晶粒の形状及び数量は、例えば、光触媒材料の断面をTEM電子顕微鏡で観察することで確認することができる。

【0017】酸化チタン結晶粒の長軸は結晶表面に垂直な方向に配向した方がより効率良く空間に接する表面積を増加させることができ、高い光触媒性が得られる。特に、結晶粒の長軸方向が結晶面に垂直な方向から 60° 以内に配向した結晶粒は特に高い光触媒性が得られることから、前記楕円形状の結晶粒にこのような配向したものが含まれていることが好ましい。軸の配向は 60° 以内が好ましく、さらに 45° 以内、最も好ましくは 30° 以内である。このような結晶粒の長軸方向が配向したものが、全ての酸化チタン結晶粒のうち50%以上を占めると特に高い光触媒活性を発現し、さらに好ましくは

60%以上、最も好ましくは70%以上の結晶粒の長軸が結晶面に垂直な方向から60°以内に配向するのが良い。このような微細領域での結晶形状はX線の回折パターンでは確認できず、断面のTEM観察を行うことで確認することが可能となる。

【0018】さらに、詳細に構造を検討すると楕円形結晶粒内の結晶の向きの、長軸方向がアナターゼ型結晶の<100>方向或いは<102>方向に配向した場合に特に優れた光触媒活性が得られることが明らかとなった。このうち、さらに好ましいのは<102>方向に配向した場合である。従って、このような配向性を有する楕円形結晶粒を含有すると光触媒材料の活性が向上する。この配向性を有する楕円形状結晶粒は、結晶粒全体に対し、50%以上含有すると光触媒活性向上効果が著しいため好ましく、さらに好ましくは60%以上、最も好ましくは70%である。この原因は明らかでないが、光触媒反応を効率良く起こす最適な紫外線入射方向とかわっていると考えられる。前記のような表層での微細領域における結晶粒の配向はX線の回折パターンでは確認できず、断面のTEM観察を行うことで確認することが可能となる。

【0019】本発明の光触媒材料は、このような酸化チタン結晶粒を含む酸化チタン層を所定の基材上に固定化、形成してなるものであるが、ここで用いられる基材には特に制限はなく、酸化チタン層の形成条件に耐えるものであれば、使用目的に応じて適宜選択することができる。具体的には、例えば、ガラス、セラミックスなどの無機材料、チタン及びその合金や鉄、鋼鉄などの金属材料、その他公知の材料が使用しうる。

【0020】また、この基材上に酸化チタン結晶粒を固定化し、酸化チタン層を形成する場合、形成される酸化チタン層の厚みは、目的に応じて適宜選択できるが、一般的には、10~1000nm程度である。また、基材上に酸化チタン層を形成する方法としては、有機チタン、例えば、アセチルアセトチタンを含有したエタノールを基材上に噴霧し、焼成しながら酸化チタン結晶粒を基材表面に順次成長させて酸化チタン層を所定の厚みに形成する方法、同様の有機チタンを基材上に塗布した後、焼成する方法等が挙げられる。前記有機チタンの噴霧、焼成方法を用いた場合、その工程において、焼成温度、噴霧粒子のサイズ、成膜速度を制御することにより生成する酸化チタン結晶粒の形状を変化させることができる。このようにして基材上に酸化チタン層を形成する方法によれば、通常のバインダーを用いた塗布方法に比較して光触媒活性のみならず、材料としての耐久性も大幅に向上するという利点を有する。

【0021】本発明の光触媒材料は、目的に応じて、日

用品や建築材料等の光触媒活性による永続的な殺菌、浄化作用を必要とする部材、建造物、或いは装飾品などに任意に使用することができ、その応用範囲はひろい。特に基材にチタン及びチタン合金を用いれば、その酸化条件を調節することにより金属光沢を有する任意の色相を得ることができるため、意匠性の観点からも好ましい材料である。

【0022】

【実施例】（実施例1：結晶粒形状の長軸/短軸比）チタン及び不可避的不純物からなる工業用級の純チタンを50×50×1mmに切断して基材とし、基材を加熱しながら有機チタン（チタンアルコキシド）を噴霧し、厚さ100~500nm程度の酸化チタン層を塗布した。塗布工程で、焼成温度、噴霧粒子のサイズ、成膜速度を制御することにより生成する酸化チタン結晶粒の形状を変化させて下記表1に示すような種々の結晶粒を形成した光触媒材料を得た。

【0023】図4は本発明の実施例1に用いた酸化チタン層の断面TEM電子顕微鏡写真あり、最表層の断面より酸化チタン結晶粒が楕円形であることが観察される。また、図5は、有機チタンを塗布した後、焼成した場合の球形の酸化チタン層の断面を示すTEM電子顕微鏡写真である。種々の条件で作製した酸化チタン層の結晶粒の形状を調べ、図1に示した長軸/短軸比を示す結晶が全体のうちの割合を占めるかを求め、光触媒活性との関係を調べた。

【0024】得られた酸化チタン層の光触媒活性はヨウ化カリウム分解法によって測定した。ヨウ化カリウム水溶液（0.1mol/L、150g）に試験片を光触媒活性機能を有する面が受光面（25cm²）となるように浸漬し、ブラックライト（紫外線強度：2.6mW/cm²）を30分照射した。光触媒活性によってヨウ化カリウムが分解するときに発生するヨウ素の生成量を測定して光触媒活性を評価する。ヨウ素生成量が多い程、光触媒活性効果が高いことを意味する。なお、対象例として、本実施例に用いたのと同様の酸化チタン粉末自体のヨウ素の生成量を同様の条件で測定したところ、結果は1.00×10⁻⁶mol以上であった。

【0025】実施例1では、表1に示すように酸化チタン結晶粒のうち楕円形結晶粒が50%のもの、55%以上のもの、60%以上のものについて、それぞれの結晶粒の長軸と短軸の比が異なるものを選択して測定した。酸化チタン結晶粒の長軸/短軸比と楕円形状結晶粒の酸化チタン結晶粒全体に占める割合とヨウ素生成量の関係を下記表1に示した。

【0026】

【表1】

長軸／短軸	1	1.5	2	2.5	3	5	10	15	20	25
50%の結晶粒が上記の比	8	11	105	122	156	152	162	132	102	13
55%の結晶粒が上記の比	9	9	103	125	160	158	160	127	108	11
60%の結晶粒が上記の比	10	10	108	132	170	159	157	129	109	12

【0027】表1中の数値はヨウ素生成量である（単位： 10^{-5}mol ）。前記表1の結果より明らかなように、50%以上の結晶の長軸／短軸比が2～20の場合にヨウ素生成量が100を超えており、理想的な酸化チタン粉末の光触媒性に達している。さらに、長軸／短軸比が2.5～15の場合はヨウ素生成量が130付近、長軸／短軸比が3～10の場合はヨウ素生成量が160付近に達しており、光触媒特性を高くする最適な酸化チタンは長軸／短軸比が3～10の楕円形状の結晶粒が全体の結晶粒の50%以上を占める形状であることが明らかになった。

【0028】なお、具体的な製造例として、長軸／短軸比が5の楕円形状の結晶粒が全体の結晶粒の60%以上を占める酸化チタン層の形成条件を下に示す。有機チタンとしてアセチルアセトチタンを用いた。アセチルアセトチタン含有（1～100g/リットル）アルコールを噴霧粒子サイズ1 μm 以下で、1g/秒程度の量を500℃に加熱した基材に噴霧しながら、400～600℃の焼成温度で2時間加熱して成膜した。成膜速度は50nm/時であった。このような基材上に酸化チタン層を形成する最の好ましい条件を以下に挙げれば、有機チタンとしてはアセチルアセトチタンを用いることが好ましく、

噴霧、塗布を容易にするため、アセチルアセトチタンを1～100g/リットル程度含有したアルコール、例えばエタノールを用いる。噴霧法の場合の噴霧粒子サイズは0.1～5 μm であることが好ましく、焼成温度は、400～600℃の範囲が一般的である。成膜速度は10～1000nm/時が好ましい。

【0029】（実施例2：配向）実施例1と同様のチタン基材に、有機チタンを焼成しながら厚さ100～500nm程度の酸化チタン層を塗布、形成した。塗布工程で、焼成温度、噴霧粒子のサイズ、成膜速度を制御し、結晶粒全体の60%が長軸／短軸比5の楕円形結晶であり、長軸方向の配向性が表2の如く異なる酸化チタン層を作製した。長軸の配向方向は前記した成膜方法の条件のうち噴霧粒子サイズを制御することにより制御することができる。得られた酸化チタン層の光触媒性は実施例1と同様にヨウ化カリウム分解法によって測定し、楕円形結晶全体のうち、長軸が結晶表面と垂直な軸から30°以内であるものの比率とヨウ素生成量の関係調べた。結果を表2に示す。

【0030】

【表2】

長軸が配向した結晶の比率	50%	55%	60%	70%	80%
ヨウ素生成量 10^{-5}mol	169	161	183	205	208

【0031】表2より、同じ楕円形結晶、長軸方向の結晶の向きであっても、長軸が表面に垂直な方向に配向するほどヨウ素生成量が高くなっており、長軸方向が揃うことにより、効率良く結晶表面が空間に接触する面積が増加し、光触媒性が向上することがわかる。実施例1で配向方向を制御しなかった光触媒材料（結晶粒全体の60%が長軸／短軸比5の楕円形結晶の試料）の測定結果が $1.59 \times 10^{-5}\text{mol}$ であることを考慮すれば、結晶粒の配向を制御することによりさらに光触媒活性が向上することがわかった。

【0032】（実施例3：結晶方位）実施例1と同様のチタン基材に、有機チタンを焼成しながら厚さ100～500nm程度の酸化チタン層を塗布、形成した。塗布工程で、焼成温度、噴霧粒子のサイズ、成膜速度を制御

し、結晶粒全体の60%が長軸／短軸比5の楕円形結晶であり、長軸方向がアナターゼ型酸化チタン結晶の<102>方向である楕円形結晶粒の比率が表3の如く異なる酸化チタン層を作製した。長軸方向の<102>方向への配向性は前記した成膜方法の条件のうち噴霧粒子サイズを制御することで制御することができる。得られた酸化チタン層の光触媒性は実施例1と同様にヨウ化カリウム分解法によって測定し、楕円形結晶全体のうち、長軸方向がアナターゼ型酸化チタン結晶の<102>方向である楕円形結晶粒の比率とヨウ素生成量の関係調べた。結果を表3に示す。

【0033】

【表3】

長軸が<102>方向である結晶の比率	50%	55%	60%	70%	80%
ヨウ素生成量 10^{-5}mol	172	171	188	202	209

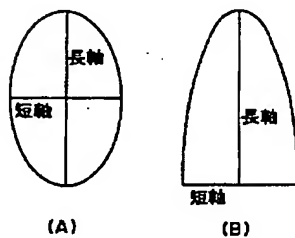
【0034】表3によれば、同じ楕円形結晶の構成比であっても、長軸がアナターゼ型酸化チタン結晶の $<102>$ 方向に配向した結晶粒の比率が高くなるにつれてヨウ素生成量が高くなっており、光触媒性が向上することが明らかである。実施例1で配向方向を制御しなかった光触媒材料（結晶粒全体の60%が長軸／短軸比5の楕円形結晶の試料）の測定結果が $159 \times 10^{-5} \text{mol}$ であることを考慮すれば、結晶粒の長軸方向の配向性を制御することによりさらに光触媒活性が向上することがわかった。

【0035】

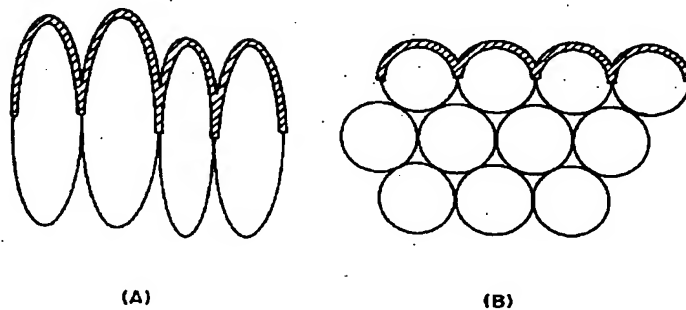
【発明の効果】本発明は、上記構成としたので、コーティング形状の酸化チタン層を有する構造でありながら理想的な酸化チタン粉体に匹敵するような、高い光触媒活性を発現する光触媒材料を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

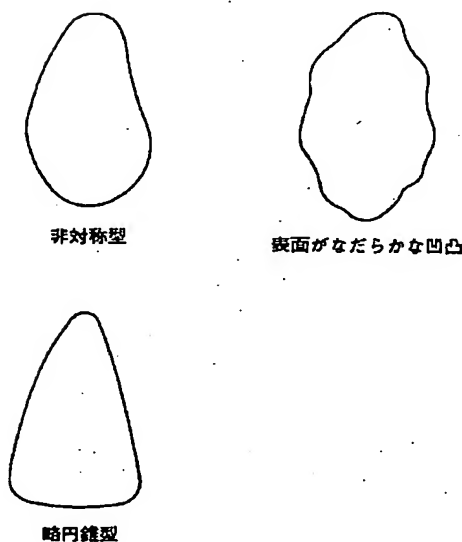
【図1】



【図2】



【図3】



【図1】 (A) 本発明に好適に用いられる楕円形酸化チタン結晶粒形状を示す模式図であり、(B)は同様に半楕円形酸化チタン結晶粒の形状を示す模式図である。

【図2】 (A) 楕円形状酸化チタン結晶粒が密に充填された場合の表面状態を模式的に示す概略断面図であり、(B) 球状酸化チタン結晶粒が密に充填された場合の表面状態を模式的に示す概略断面図である。

【図3】 本発明で楕円形状酸化チタン結晶粒に包含される粒子形状の変形例を示す模式図である。

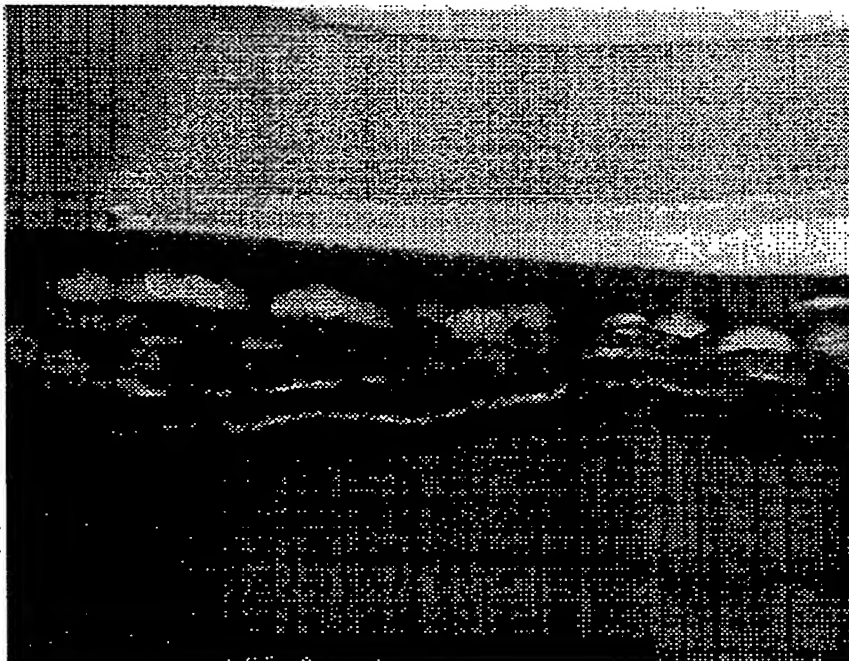
【図4】 酸化チタン層における薄膜中に存在する楕円形状の酸化チタン結晶粒の粒子形状を示す断面TEM電子顕微鏡写真ある。

【図5】 酸化チタン層における薄膜中に存在する球形の形状の酸化チタン結晶粒の粒子形状を示す断面TEM電子顕微鏡写真ある。

【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 小川 孝寿
千葉県印西市大塚1丁目5番地1 株式会
社竹中工務店技術研究所内
(72)発明者 斉藤 俊夫
千葉県印西市大塚1丁目5番地1 株式会
社竹中工務店技術研究所内
(72)発明者 長谷川 完
千葉県印西市大塚1丁目5番地1 株式会
社竹中工務店技術研究所内
(72)発明者 伊藤 喜昌
東京都千代田区丸の内1-8-2 株式会
社神戸製鋼所東京本社内

(72)発明者 上窪 文生
兵庫県神戸市西区高塚台1-5-5 株式
会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
(72)発明者 安永 龍哉
兵庫県神戸市西区高塚台1-5-5 株式
会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
(72)発明者 山田 貞子
兵庫県神戸市西区高塚台1-5-5 株式
会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 AA12 BA04A
BA04B BA18 BA48A CA01
CA10 CA11 CA17 EA07 EA08
EB14X EB14Y EB15X EB15Y
EC22X EC22Y EC27 FA03
FB24 FB30

(54) PHOTOCATALYST MATERIAL

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photocatalyst material which makes it possible to obtain such a high photocatalyst activity as to be equivalent to that of ideal titanium oxide powder in spite of titanium oxide of a coating shape.

SOLUTION: The titanium oxide existing in the surface layer part of at least 10 nm in thickness from the surface of the titanium oxide layer of the photocatalyst material formed by coating the surface of a base material with the titanium oxide layer is an anatase type crystal and the shape of $\geq 30\%$ crystal grains among the crystal grains of the titanium oxide existing in the surface layer is an elliptic or semi-elliptic shape having the length in a major axis direction of 2 to 20 times the length in a minor axis direction. The titanium oxide preferably includes the crystal grains oriented in the major axis to an angle within 60° from the direction perpendicular to the crystal surface and further includes the crystal grains oriented in the major axis of the crystal grains to the $\langle 100 \rangle$ direction or $\langle 102 \rangle$ direction of the anatase type titanium oxide crystal as the titanium oxide crystal grains.

CLAIMS

[Claim 1] The photocatalyst ingredient with which it is the photocatalyst ingredient with which a base material front face comes to cover a titanium oxide layer, the titanium oxide which exists in the surface section with a thickness of 10nm at least from the front face of this titanium oxide layer is an anatase mold crystal, and the configuration of 30% or more of crystal grain is characterized by being the ellipse form or the half-ellipse form where major-axis lay length is 2 to 20 times the minor-axis lay length among the crystal grain of the titanium oxide which exists in this surface section.

[Claim 2] The photocatalyst ingredient according to claim 1 with which the ellipse form of said titanium oxide or half-ellipse form crystal grain is characterized by containing what is carrying out orientation to the include angle of less than 60 degrees from the direction where the major axis of crystal grain is vertical to a crystal front face.

[Claim 3] The photocatalyst ingredient according to claim 1 or 2 characterized by the ellipse form of said titanium oxide or half-ellipse form crystal grain containing that in which the major axis of crystal grain carried out orientation in the $\langle 100 \rangle$ directions of an anatase mold titanium oxide crystal, or the $\langle 102 \rangle$ directions.

DETAILED DESCRIPTION

[0001]

[Field of the Invention] This invention has high photocatalyst activity on a front face, and relates to the photocatalyst ingredient using titanium or a titanium radical content alloy excellent in design nature.

[0002]

[Description of the Prior Art] Titanium oxide discovers a photocatalyst function by the light of specific wavelength, and having deodorization, mildewproofing, and an antibacterial function by the oxidation is known. In order to use such a function, it is common to coat the fine particles which mixed metals used together in order to raise titanium oxide fine particles or this, and a photocatalyst function, such as platinum and palladium, on the surface of the specified substance, and to use them. although it comes out, a binder is required for immobilization of the titanium oxide fine particles on the front face of a base material, and since there is a possibility for which such an ingredient demonstrates a function only after a photocatalyst ingredient exposes to a front face that it may come out by the photocatalysis with the usual organic resin binder, and may be decomposed, the inorganic binder of Si system is used widely. If it fixes with such a binder, in order to also expose both binders to a front face with titanium oxide, the rate of area of the titanium oxide on the front face of the maximum in connection with a photocatalysis will fall, and photocatalyst activity will fall remarkably compared with the fine particles of the titanium oxide which is a raw material.

[0003] There is a method of making titanium oxide generate by applying and calcinating organic system titanium compounds, such as a titanium alkoxide, as an approach of coating titanium oxide, without using a binder. Since titanium oxide is compounded by this approach at the time of baking, the titanium oxide enveloping layer according to the shape of surface type of a base material is formed, and titanium oxide can be fixed with sufficient adhesion, without using a binder. According to this approach, as compared with the approach of fixing titanium oxide fine particles with a binder, since surface [all] is occupied with titanium oxide, it can obtain light catalytic [high]. However, [since it is a layer precise / the titanium oxide layer obtained by this approach /, and smooth / titanium oxide fine particles], surface area cannot obtain sufficient surface area small [remarkably] and required for clarification by the photocatalysis etc., but light catalytic [about 1/10] is obtained compared with an ideal titanium oxide layer, i.e., the layer which fixed titanium oxide fine particles without the binder to the front face.

[0004] The technique of raising photocatalyst activity by forming the titanium oxide which controls the stacking tendency of titanium oxide **** and has specific crystal orientation by the approach of spraying the titanium alkoxide made evaporating on the base material front face heated with the inert gas used as support in order to raise light catalytic [of the titanium oxide formed] further is proposed in each official report, such as JP,10-95468,A, JP,10-95469,A, JP,10-95935,A, and JP,10-152396,A. Although the titanium oxide layer produced by the above approaches has light catalytic [which was excellent only compared with what coated titanium oxide fine particles with the binder and the thing which calcinated organic titanium], a property equivalent to ideal titanium

oxide fine particles cannot be acquired. The area of the titanium oxide which exposes this to the maximum front face of the titanium oxide of a coating configuration is because it is small compared with the surface area of fine particles. On the other hand with fine particles, it is inferior to using for a product taking advantage of the property of the photocatalyst ingredient of titanium oxide at handling nature, and it is inconvenient and it surely necessary to fix to a base material with means, such as coating. In the Prior art, the immobilization to the base material which makes the engine performance of ideal titanium oxide fine particles discover in a real product was not attained, but a photocatalyst ingredient which has high effectiveness was desired.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention relates to the good photocatalyst ingredient of the handling nature which can acquire high photocatalyst activity which it is made in view of the above-mentioned trouble, and the object of this invention has the titanium oxide layer of the coating configuration firmly formed in the base material, and is equal to ideal titanium oxide fine particles.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention persons were the processes applied while calcinating organic titanium by cross-section observation by TEM paying attention to the configuration of the crystal grain of a titanium oxide particle, as a result of controlling and evaluating the configuration of the crystal grain generated by optimizing the size and the membrane formation rate of spray droplets, specified the optimal crystal grain configuration which raises light catalytic by leaps and bounds, and completed this invention.

[0007] Namely, the photocatalyst ingredient concerning claim 1 of this invention It is the photocatalyst ingredient with which a base material front face comes to cover a titanium oxide layer, and the titanium oxide which exists in the surface section with a thickness of 10nm at least from the front face of this titanium oxide layer is an anatase mold crystal. The configuration of 30% or more of crystal grain is characterized by being the ellipse form or the half-ellipse form where major-axis lay length is 2 to 20 times the minor-axis lay length among the crystal grain of the titanium oxide which exists in this surface section.

[0008] It is a mode with desirable containing that in which the major axis of crystal grain is carrying out orientation to the include angle of less than 60 degrees from the direction vertical to a crystal front face as the ellipse form of said titanium oxide, or half-ellipse form crystal grain here, and desirable containing further that in which the major axis of crystal grain carried out orientation in the $\langle 100 \rangle$ directions of an anatase mold titanium oxide crystal, or the $\langle 102 \rangle$ directions as the ellipse form of said titanium oxide, or half-ellipse form crystal grain.

[0009]

[Embodiment of the Invention] The titanium oxide layer formed in the front face of the photocatalyst ingredient of this invention By making the crystal grain configuration of the anatase mold titanium oxide to fix into an ellipse form or a half-ellipse form Even if titanium oxide particles gather precisely and are being fixed, surface area equivalent to still more ideal titanium oxide powder can be obtained, and also in the condition of having been fixed to the base material front face by coating etc., it is characterized by discovering high photocatalyst activity.

[0010] Drawing 1 is the mimetic diagram showing the configuration of (A) ellipse form titanium oxide crystal grain used suitable for this invention, and (B) half-ellipse form titanium oxide crystal grain. Thus, as the ellipse form in this invention, or half-ellipse form crystal grain, a projection cross section includes what makes an ellipse form or a half-ellipse form. The major axis/minor axis in this invention measure the location shown into the mimetic diagram.

[0011] Although it is as having stated previously to depend for photocatalyst activity on the surface area of a photocatalyst ingredient Although it is located [if it takes into consideration about this surface area] so that it may originate in that configuration and a particle front face may touch the next grain boundary on an elliptical side face when crystal grain is densely filled up with elliptical crystal grain as shown in drawing 2 (A) Under the present circumstances, since the major axis is large as compared with the minor axis of each crystal grain, the field which does not contact the particle which a grain boundary front face adjoins is large, and since that part serves as an exposed front face (field shown with the slash all over drawing) which contributes to photocatalyst activity, surface area equivalent to ideal titanium oxide powder can be obtained. As shown in drawing 2 (B), in common globular form crystal grain Although the touch area between the particles which the closest packing is carried out, are easy and adjoin becomes large and the area of the front face (field shown with the slash all over drawing) exposed as a result will be in the condition of becoming narrow so that each particle is near in the shape of a true ball if crystal grain is arranged at dense structure The property of the configuration of the titanium oxide crystal grain used for the photocatalyst ingredient of this invention as compared with this will become clearer.

[0012] As for such surface area enhancement effect, according to examination of this invention persons, it became clear that major-axis lay length becomes remarkably high when 30% or more of all crystal grain is 2 to 20 times as much ellipse form crystal grain as minor-axis lay length.

[0013] Since it becomes close to the usual globular form granular ** when the ratio of the major axis and minor axis which were previously shown in drawing 1 is two or less as a property of the configuration of crystal grain, the effectiveness which is elliptical is difficult to get, a major axis / minor-axis ratio requires that it is two or more from a viewpoint of effectiveness, and it is [2.5 or more] preferably good [ratio] that it is three or more still more preferably. Since the curvature on the front face of the grain boundary becomes large and serves as plate-like or a configuration near a cylindrical particle when a major axis / minor-axis ratio is 20 or more, it will stick in the crystal grain which adjoins on a side face, and a large area, and it becomes impossible moreover, to obtain big surface area. For this reason, a major axis / minor-axis ratio needs to be 20 or less, and it is [15 or less] preferably good that it is ten or less still more preferably.

[0014] In addition, if it is the configuration which the need that the configuration of crystal grain is the ellipse form or the half-ellipse form where it has ideal object nature as shown in drawing 1 not necessarily does not have in this invention, and applied to the ellipse form or the half-ellipse form correspondingly For example, as shown in drawing 3 , even if you may be an asymmetrical type and a front face has gently-sloping irregularity Moreover, if the ratio of a major axis and a minor axis is the range of this invention even if it has a configuration with it, since equivalent effectiveness is acquired, it is contained in the range of this invention also in this case. [near / the rate radius of an office in the

side face of ellipse crystal grain is large, and / a cone form] Hereafter, when calling it elliptical crystal grain by this invention, the crystal grain of the configuration according to half-elliptical, these ellipse forms, or a half-ellipse form shall also be included.

[0015] Moreover, desirable photocatalyst activity can be acquired in 30% or more of all the titanium oxide crystal grain that exists in the surface section with a thickness of 10nm at least from the front face of a titanium oxide layer of such elliptical titanium oxide crystal grain existing. Here, it is because the titanium oxide crystal grain exposed to the maximum front face of a layer contributes to photocatalyst activity to have made the surface section with a thickness of 10nm into appraisal universe at least from the front face of the titanium oxide layer formed in the base material front face to evaluate the condition of the crystal grain of a titanium oxide layer, and it does not restrict the thickness of the titanium oxide layer which the photocatalyst ingredient of this invention has.

[0016] Moreover, if crystal grain elliptical [said] is contained 30% or more in quantity in [all] crystal grain, the improvement effectiveness in photocatalyst activity is accepted and it is 70% or more still more preferably 50% or more preferably. The improvement effectiveness in surface area which a content makes between the crystal grain with which the elliptical crystal grain which exists at random adjoins at less than 30% is difficult to get, and the desired improvement effectiveness in photocatalyst activity is not acquired. The configuration and quantity of this crystal grain can be checked by observing the cross section of for example, a photocatalyst ingredient with a TEM electron microscope.

[0017] The major axis of titanium oxide crystal grain can make the surface area which touches space having carried out orientation in the direction vertical to a crystal front face more efficiently [direction] increase, and light catalytic [high] is obtained. Since light catalytic [high] is obtained especially, as for especially the crystal grain that carried out orientation to less than 60 degrees from the direction where the direction of a major axis of crystal grain is vertical to the crystal face, it is desirable that such a thing that carried out orientation is contained in crystal grain elliptical [said]. The orientation of a shaft has desirable less than 60 degrees, and less than 45 more degrees is less than 30 degrees most preferably. It is good to discover high photocatalyst activity and to carry out orientation to less than 60 degrees 60% or more still more preferably especially, from the most desirable direction where the major axis of 70% or more of crystal grain is vertical to the crystal face, if that the direction of a major axis of such crystal grain carried out [that] orientation occupies 50% or more of all titanium oxide crystal grain. In the diffraction pattern of an X-ray, the shape of crystal form in such a detailed field cannot be checked, but becomes possible [checking by performing TEM observation of a cross section].

[0018] Furthermore, it became clear that light catalytic [which was excellent especially when structure was examined in the detail and the direction of a major axis of the sense of the crystal in ellipse form crystal grain carried out orientation in the <100> directions of an anatase mold crystal or the <102> directions] is obtained. Among these, the case where orientation is carried out in the <102> directions is still more desirable. Therefore, content of the ellipse form crystal grain which has such a stacking tendency raises the activity ability of a photocatalyst ingredient. When contained 50% or more to the whole crystal grain, since the improvement effectiveness in photocatalyst activity is remarkable, the elliptical crystal grain which has this stacking tendency is 70% most preferably 60%

or more desirable still more preferably. Although this cause is not clear, it is thought that it is concerned with the optimal direction of ultraviolet-rays incidence from which a photocatalysis is started efficiently. In the diffraction pattern of an X-ray, the orientation of the crystal grain in the detailed field in the above surfaces cannot be checked, but becomes possible [checking by performing TEM observation of a cross section].

[0019] Although the photocatalyst ingredient of this invention fixes and comes to form the titanium oxide layer containing such titanium oxide crystal grain on a predetermined base material, if there is especially no limit in the base material used here and the formation conditions of a titanium oxide layer are borne, it can respond in activity eye and can choose suitably. Specifically, metallic materials, such as inorganic materials, such as glass and ceramics, titanium and its alloy, and iron, steel, and other well-known ingredients can use it.

[0020] Moreover, when titanium oxide crystal grain is fixed and it forms a titanium oxide layer on this base material, although the thickness of the titanium oxide layer formed can be suitably chosen according to the object, generally it is about 10-1000nm. Moreover, after applying the approach and the same organic titanium which a base material front face is made to carry out sequential growth of the titanium oxide crystal grain, and form a titanium oxide layer in predetermined thickness on a base material, spraying the ethanol containing organic titanium, for example, acetyl aceto titanium, on a base material, and calcinating it as an approach of forming a titanium oxide layer on a base material, the approach of calcinating etc. is mentioned. When the fuel spray of said organic titanium and the baking approach are used, in the process, burning temperature, the size of spray droplets, and the configuration of the titanium oxide crystal grain generated by controlling a membrane formation rate can be changed. Thus, according to the approach of forming a titanium oxide layer on a base material, it has the advantage that not only photocatalyst activity but the endurance as an ingredient improves substantially as compared with the method of application using the usual binder.

[0021] The photocatalyst ingredient of this invention can be used for the permanent sterilization by photocatalyst activity, such as daily needs and a building material, the member which needs a cleaning effect, a building, or accessories at arbitration according to the object, and the application range is wide. If titanium and a titanium alloy are used especially for a base material, since the hue of the arbitration which has metallic luster by adjusting the oxidation condition can be acquired, it is a desirable ingredient also from a viewpoint of design nature.

[0022]

[Example] (Example 1: The major axis / minor-axis ratio of a crystal grain configuration)
The pure titanium of industrial use class which consists of titanium and an unescapable impurity was cut to 50x50x1mmt, and it considered as the base material, and organic titanium (titanium alkoxide) was sprayed, heating a base material, and the titanium oxide layer with a thickness of about 100-500nm was applied. The photocatalyst ingredient in which various crystal grain as changed the configuration of the titanium oxide crystal grain generated by controlling burning temperature, the size of spray droplets, and a membrane formation rate by the spreading process and shown in the following table 1 was formed was obtained.

[0023] It is observed from the cross section of those of a titanium oxide layer with a cross-section TEM electron micrograph which used drawing 4 for the example 1 of this

invention, and the maximum surface that titanium oxide crystal grain is an ellipse form. Moreover, drawing 5 is a TEM electron microscope photograph in which the cross section of the globular form titanium oxide layer at the time of calcinating is shown, after applying organic titanium. The configuration of the crystal grain of the titanium oxide layer produced on condition that versatility was investigated, it asked for for which rate the crystal in which the major axis / minor-axis ratio shown in drawing 1 are shown accounts among the whole, and light catalytic relation was investigated.

[0024] The photocatalyst activity of the obtained titanium oxide layer was measured by the potassium iodide part solution method. It was immersed so that the field which has a photocatalyst activity function might turn into a light-receiving side (25cm²) in a test piece at a potassium iodide water solution (0.1mol/L, 150g), and the black light (ultraviolet-rays reinforcement: 2.6 mW/cm²) was irradiated for 30 minutes. The amount of generation of the iodine generated when potassium iodide decomposes with photocatalyst activity is measured, and photocatalyst activity is evaluated. It means that the photocatalyst activity effectiveness is so high that there are many amounts of iodine generation. In addition, when the amount of generation of the iodine of the titanium oxide powder same with having used for this example as an example of an object itself was measured on the same conditions, the result was 100xten - five or more mols.

[0025] In the example 1, as shown in a table 1, ellipse form crystal grain chose and measured that from which the ratio of the major axis and minor axis of each crystal grain differs among titanium oxide crystal grain about 50% of thing, 55% or more of thing, and 60% or more of thing. The relation between the major axis / minor-axis ratio of titanium oxide crystal grain, the rate of occupying to the whole titanium oxide crystal grain of elliptical crystal grain, and the amount of iodine generation was shown in the following table 1.

[0026]

[A table 1]

[0027] The numeric value in a table 1 is the amount of iodine generation (unit ten to 5 mol). When the major axis / minor-axis ratio of 50% or more of crystal are 2-20 so that more clearly than the result of said table 1, the amount of iodine generation is over 100, and has reached light catalytic [of ideal titanium oxide powder]. Furthermore, when a major axis / minor-axis ratio is 2.5-15 and the amount of iodine generation is [the 130 neighborhoods, and a major axis / minor-axis ratio] 3-10, the amount of iodine generation has arrived at the 160 neighborhoods, and as for the optimal titanium oxide which makes a photocatalyst property high, it became clear that a major axis / minor-axis ratio is the configurations in which the elliptical crystal grain of 3-10 occupies 50% or more of the whole crystal grain.

[0028] In addition, a major axis / minor-axis ratio shows below the formation conditions of a titanium oxide layer that the elliptical crystal grain of 5 occupies 60% or more of the whole crystal grain, as a concrete example of manufacture. Acetyl aceto titanium was used as organic titanium. Spraying acetyl aceto titanium content (1-100g/(l.)) alcohol on the base material which heated the amount of about 1g/second at 500 degrees C with the fuel-spray grain size of 1 micrometer or less, with the burning temperature of 400-600 degrees C, it heated for 2 hours and membranes were formed. The membrane formation

rate was 50nm/o'clock. If the desirable conditions of ** which forms a titanium oxide layer on such a base material are listed to below, it is desirable to use acetyl aceto titanium as organic titanium, and in order to make the fuel spray and spreading easy, the alcohol which contained about 1-100g /of acetyl aceto titanium.1., for example, ethanol, will be used. As for the fuel-spray grain size in the case of an atomizing process, it is desirable that it is 0.1-5 micrometers, and the range of burning temperature of 400-600 degrees C is common. A membrane formation rate has desirable o'clock in 10-1000nm /.

[0029] (Example 2: Orientation) The titanium oxide layer with a thickness of about 100-500nm was applied and formed in the same titanium base material as an example 1, calcinating organic titanium. Burning temperature, the size of spray droplets, and a membrane formation rate were controlled by the spreading process, 60% of the whole crystal grain is the ellipse form crystal of a major axis / minor-axis ratio 5, and the titanium oxide layer from which the stacking tendency of the direction of a major axis differs as shown in a table 2 was produced. The direction of orientation of a major axis is controllable by controlling fuel-spray grain size among the conditions of the above mentioned membrane formation approach. Light catalytic [of the obtained titanium oxide layer] was measured by the potassium iodide part solution method like the example 1, and although the major axis was less than 30 degrees from the shaft vertical to a crystal front face among the whole ellipse form crystal, the relation between a ratio and the amount of iodine generation was investigated. A result is shown in a table 2.

[0030]

[A table 2]

[0031] From a table 2, even if it is the sense of the same ellipse form crystal and the crystal of the direction of a major axis, when the amount of iodine generation is high, so that a major axis carries out orientation in the direction vertical to a front face, and the direction of a major axis gathers shows that the area to which a crystal front face contacts space efficiently increases, and light catalytic improves. When taking into consideration that the measurement result of the photocatalyst ingredient (60% of the whole crystal grain is the sample of the ellipse form crystal of a major axis / minor-axis ratio 5) which did not control the direction of orientation by the example 1 was 159x10 to 5 mol, by controlling the orientation of crystal grain showed that photocatalyst activity improved further.

[0032] (Example 3: Crystal orientation) The titanium oxide layer with a thickness of about 100-500nm was applied and formed in the same titanium base material as an example 1, calcinating organic titanium. Burning temperature, the size of spray droplets, and a membrane formation rate were controlled by the spreading process, 60% of the whole crystal grain is the ellipse form crystal of a major axis / minor-axis ratio 5, and the ratio of ellipse form [where the directions of a major axis are the <102> directions of an anatase mold titanium oxide crystal] crystal grain produced a titanium oxide layer which is different as shown in a table 3. The stacking tendency to the <102> directions of the direction of a major axis is controllable by controlling fuel-spray grain size among the conditions of the above mentioned membrane formation approach. Light catalytic [of the obtained titanium oxide layer] was measured by the potassium iodide part solution method like the example 1, and the relation between the ratio of ellipse form crystal grain

and the amount of iodine generation whose directions of a major axis are the $\langle 102 \rangle$ directions of an anatase mold titanium oxide crystal among the whole ellipse form crystal was investigated. A result is shown in a table 3.

[0033]

[A table 3]

[0034] According to the table 3, even if it is the percentage of the same ellipse form crystal, the amount of iodine generation is high as the ratio of the crystal grain in which the major axis carried out orientation in the $\langle 102 \rangle$ directions of an anatase mold titanium oxide crystal becomes high, and it is distinct that light catalytic improves. When taking into consideration that the measurement result of the photocatalyst ingredient (60% of the whole crystal grain is the sample of the ellipse form crystal of a major axis / minor-axis ratio 5) which did not control the direction of orientation by the example 1 was 159×10 to 5 mol, by controlling the stacking tendency of the direction of a major axis of crystal grain showed that photocatalyst activity improved further.

[0035]

[Effect of the Invention] Since this invention was considered as the above-mentioned configuration, though it is the structure of having the titanium oxide layer of a coating configuration, it can obtain the photocatalyst ingredient which discovers high photocatalyst activity which is equal to ideal titanium oxide fine particles.